



**ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL DE SPEOLOGIE "EMIL RACOVIȚĂ"**

Contract Nr. 4/25.10.2011

**APLICAREA TEHNICILOR DGT/DET ÎN STUDIUL
MIGRĂRII UNOR ELEMENTE ÎN ZONA
AMPLASAMENTULUI VIITORULUI DEPOZIT DE DEȘEURI
RADIOACTIVE SALIGNY**

ETAPA I

**Beneficiar: Unitatea Executivă Pentru Finanțarea Învățământului
Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării – UEFISCDI**

Director Proiect: dr. Alin TUDORACHE

≈ București 2011 ≈

REZUMATUL ETAPEI I DE EXECUȚIE A PROIECTULUI

Conform contractului de finanțare Nr. 4/25.10.2011, etapa I a proiectului a debutat la data de 25.10.2011, astfel că în cele ce urmează, sunt prezentate succint, în concordanță cu obiectivele de etapă propuse, principalele rezultate obținute în urma derulării activităților planificate.

Analiza chimică a apei subterane – ce urmează, în viitoarele etape ale proiectului, a fi prelevată prin intermediul tehnicilor pasive DGT/DET – din structurile acvifere aflate în zona amplasamentului *DFDSMA Saligny* reprezintă una din principalele modalități experimentale folosite pentru atingerea scopului acestui proiect, astfel că în aceasta primă etapă, accentul a fost pus pe elaborarea procedurilor de validare internă a metodelor spectrometrice utilizate și pe stabilirea cu deosebită rigurozitate a gradului de incertitudine care afectează determinarea fiecărui analit în parte. Procedurile de validare internă, dezvoltate pe probe de apă sintetică având o compoziție similară apei subterane din arealul *DFDSMA Saligny*, sunt stabilite în conformitate cu recomandările în domeniu ale *Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)* și *EURACHEM*, precum și la nivelul standardelor impuse de *Agenția Internațională pentru Energie Atomică (IAEA)* privind asigurarea securității depozitelor de suprafață de deșuri radioactive. Parametrii considerați relevanți pentru validarea metodelor dezvoltate în laborator sunt: *a)* limita de detecție, *b)* limita de cuantificare, *c)* domeniul de lucru, *d)* precizia ca repetabilitate, *e)* precizia ca reproductibilitate, *f)* justețea, *g)* factorul de recuperare și *h)* incertitudinea de măsurare. Valorile obținute pentru acești parametri se regăsesc în tabelul 1. Toate determinările au fost realizate pe un spectrometru de absorbție atomică de tipul *PerkinElmer Analyst A800*. Limita de detecție a fost calculată prin multiplicarea cu 3 a abaterii standard a unui set de 6-9 determinări pe o probă blank (probă oarbă). Limita de cuantificare a fost calculată prin multiplicarea cu 10 abaterii standard a unui set de 6-9 determinări pe o probă blank. Repetabilitatea și reproductibilitatea au fost verificate față de materiale de referință certificate (MRC). Justețea s-a stabilit experimental prin efectuarea în mod identic a 5 – 10 determinări independente ale analitului respectiv pe un material de referință certificat. Factorul de recuperare reprezintă proporția din cantitatea de analit adăugată la o probă alicotă din eșantionul de testat care este determinată prin metoda folosită. Incertitudinea de măsură a fost calculată experimental prin multiplicarea incertitudinii standard compuse cu factorul *k* (prin convenție $k = 2$).

În cele ce urmează este redat, pentru exemplificare, modul de estimare a incertitudinii de măsură a metodei de determinare a concentrațiilor de cupru prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare în flacără. A fost ales acest element deoarece el se constituie ca un veritabil trasor de origine antropică în evidențierea direcțiilor de drenaj din arealul studiat. Acest mod de estimare a incertitudinii de măsură este valabil și la celelalte determinări efectuate în cadrul prezentului proiect de cercetare, iar gradul de eroare al măsurătorilor astfel stabilit va fi precizat în toate lucrările ce urmează a fi publicate sau comunicate.

Tabelul 1. Parametri de performanță ai metodelor spectrometrice de determinare a conținutului de metale grele

ELEMENT	Arsen	Bariu	Cadmium	Crom	Cupru**
PARAMETRU DE PERFORMANȚĂ					
Limită de detecție (μg/L)	0.6865	2.8414	0.0196	0.8985	0.0168
Limită de cuantificare (μg/L)	1.3845	5.3013	0.0399	1.7938	0.0332
Domeniul de lucru (μg/L)	1.4 - 1200	5.3 - 2400	0.04 - 60	1.79 - 240	0.03 - 40
Repetabilitate (μg/L)	1.0347	0.0240	0.1037	0.0027	0.0002
Reproductibilitate (μg/L)	1.9772	7.8998	0.2016	0.9032	0.0340
Justețe (%)	0.4388	7.4758	0.4388	0.7455	0.9690
Factor de recuperare (%)	85.36 - 101.02	81.24 - 119.15	93.20 - 107.41	87.52 - 105.20	92.61 - 18.25
Incertitudine de măsură (μg/L)	1.390	5.982	0.136	0.776	0.032
ELEMENT	Mangan**	Nichel	Plumb	Stibiu	Seleniu
PARAMETRU DE PERFORMANȚĂ					
Limită de detecție (μg/L)	0.0375	1.6081	0.7415	0.9511	0.8796
Limită de cuantificare (μg/L)	0.0659	3.1017	1.4955	1.8557	1.7452
Domeniul de lucru (μg/L)	0.07 - 40	3.10 - 600	1.5 - 360	1.86 - 1200	1.75 - 2400
Repetabilitate (μg/L)	0.0004	0.0059	0.2738	0.0099	0.0372
Reproductibilitate (μg/L)	0.0564	1.9304	1.1413	3.8474	6.1188
Justețe (%)	0.6600	3.0555	8.0070	2.5700	9.1710
Factor de recuperare (%)	90.47 - 117.32	92.41 - 108.81	92.48 - 101.91	84.10 - 97.21	93.34 - 102.5
Incertitudine de măsură (μg/L)	0.064	1.434	0.923	2.274	4.141

** Pentru Cu și Mn unitățile de măsură aferente parametrilor de performanță sunt mg/L

ESTIMAREA INCERTITUDINII DE MĂSURĂ A METODEI DE DETERMINAREA A CU PRIN SPECTROMETRIE DE ABSORBȚIE ATOMICĂ CU ATOMIZARE ÎN FLACĂRĂ (F – AAS)

În scopul determinării cât mai riguroase a incertitudinii de măsură au fost identificate și luate în considerare toate componentele de incertitudine relevante pentru metoda analitică propusă. Acestea sunt clasificate în funcție de modul de evaluare, respectiv estimare de *tip A* și de *tip B*. În cele ce urmează este prezentată analiza succintă a fiecărei componente de incertitudine în parte, rezultatul compunerii acestora până la stabilirea incertitudinii extinse, precum și modul de raportare a rezultatului analitic.

1. Estimări de tip A ale incertitudinii

Estimarea de tip A a incertitudinii unei mărimi sau proprietăți constă în calcularea abaterii standard a rezultatelor mai multor măsurători efectuate în condiții riguros egale a acelei însușiri. Principala componentă de incertitudine ce pot fi estimată astfel o reprezintă incertitudinea asociată absorbantei soluțiilor de etalonare.

1.1 Incertitudinea asociată absorbantei etaloanelor

Incertitudinile standard ale absorbanțelor (A_i) soluțiilor de calibrare se estimează ca abateri standard calculate pe cel puțin cinci replici, pentru fiecare punct de calibrare în parte. Deoarece metoda de determinare este liniară pe domeniul studiat, s-a folosit la trasarea curbei de etalonare, un singur etalon, astfel că au fost reținute citiri de absorbanță pentru curbe de etalonare construite la date diferite (Tabel 2).

Tabel. 2 Valori ale absorbanțelor soluțiilor de etalonare

Număr experiment	Data analizei	Absorbanta etalon 2 mg/L
1	1/11/2011	0,0956
2	2/11/2011	0,0897
3	3/11/2011	0,0893
4	4/11/2011	0,0892
5	8/11/2011	0,0904
6	9/11/2011	0,0895
7	10/11/2011	0,0896
8	12/11/2011	0,0863
9	15/11/2011	0,0854
Valoare medie		0,0894
Abatere Standard		0,002735

Valoarea incertitudinii asociate absorbantei soluțiilor de etalonare, $u(A_{2mg/L})$, este:

$$u(A_{2mg/L}) = 0,002735.$$

2. Estimări de tip B ale incertitudinii

Estimarea de tip B a incertitudinii de măsură include evaluările provenite din mai multe surse, de exemplu informații din certificatele de calibrare sau estimări realizate de analist pe baza unor experimente conduse în condiții bine definite. Pentru a putea fi utilizate, rezultatele acestora se exprimă în final tot ca abateri standard.

2.1 Incertitudinea asociată concentrației soluției de etalonare

Soluția etalon de calibrare cu concentrația de 2mgCu/L se prepară din soluție standard de cupru CertiPUR®, trasabilă NIST, prin două diluții succesive ale acesteia având factorii de diluție $fd_1 = 40$ și $fd_2 = 12,5$. În acest scop sunt necesare parcurgerea următoarelor etape de calcul:

- 2.1.1 Stabilirea incertitudinii asociată purității soluției standard primare;
- 2.1.2 Stabilirea incertitudinii asociată concentrației soluției standard primare;
- 2.1.3 Stabilirea incertitudinii asociată factorilor de diluție individuali;
- 2.1.4 Stabilirea incertitudinii compusă a concentrației soluției finale de etalonare;

2.1.5 Stabilirea incertitudinii asociată concentrației soluției fiecărui punct de calibrare.

2.1.1 Incertitudinea asociată purității soluției standard primare

Concentrația soluției de cupru CertiPUR® folosită pentru trasarea curbei de etalonare este de 1000 mg/L ± 2 mg/L. Pentru calculul incertitudinii asociate purității aceste soluții, $u(P)$, se aplică relația:

$$u(P) = \frac{0,0002}{\sqrt{3}} = 0,00011547$$

2.1.2 Incertitudinea asociată concentrației soluției standard primare

Etalonul standard de rezervă fiind o soluție gata preparată, incertitudinea asociată concentrației

sale, $u(c_{Cu})$, se calculează astfel:

$$u(c_Y) = c_Y \sqrt{\left(\frac{u(P_Y)}{P_Y}\right)^2}$$

Aplicând, în cazul nostru, această relație de calcul se obține valoarea de **0,0001155** pentru incertitudinea asociată soluției standard primare.

2.1.3 Incertitudinea asociată factorilor de diluție individuali

Soluția de etalonare finală necesară trasării curbei de etalonare se obține prin diluarea în 2 etape succesive a standardului primar. Astfel, factorii de diluție sunt: $fd_1 = 40$ și $fd_2 = 12.5$.

Incertitudinea factorului de diluție se compune din incertitudinea volumelor pipetei și balonului

cotat utilizat, conform relației:

$$u(fd) = \left(\frac{u(V_{pipeta})}{V_{pipeta}}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{u(V_{balon})}{V_{balon}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Aplicând această relație în cazul nostru, se obține: $u(fd_1) = 0,0041933$ și $u(fd_2) = 0,0027836$.

2.1.4 Incertitudinea compusă a concentrației soluției finale de etalonare

Incertitudinea asociată concentrației soluției finale de etalonare, $u(c_{Cuetalon})$ se compune din incertitudinile de la punctele 2.1.2 și 2.1.3, conform ecuației:

$$u(c_{Cuetalon}) = \sqrt{\left(\frac{u(P_{Cu})}{P_{Cu}}\right)^2 + \left(\frac{u(fd_1)}{fd_1}\right)^2 + \left(\frac{u(fd_2)}{fd_2}\right)^2}.$$

Astfel se obține în cazul nostru: $u(c_{Cuetalon}) = \mathbf{0,0002719}$.

2.1.5 Incertitudinea asociată concentrației soluției fiecărui punct de calibrare

La trasarea curbei de etalonare se folosește un singur punct de calibrare cu concentrația de 2 mgCu/L. Incertitudinea asociată acestuia, $u(C_i)$, se calculează prin înmulțirea concentrației respective cu incertitudinea asociată concentrației soluției finale de etalonare, respectiv: $u(C_i) = C_i * u(c_{Cuetalon})$. Prin aplicarea acestei relații se obține: $u(C_{2mg/L}) = 2 * 0,0002719$.

În final, incertitudinea asociată soluțiilor de calibrare este: $u(C_{2mg/L}) = \mathbf{0,0005483 \text{ mg/L}}$.

3. Incertitudinea standard compusă

Incertitudinea standard compusă, u_c se calculează prin combinarea incertitudinilor standard individuale sau de grup, atât de tip A, cât și B, pe baza regulei propagării erorilor, conform expresiei:

$$u_c = \sqrt{u_{A1}^2 + \dots + u_{An}^2 + u_{B1}^2 + \dots + u_{Bn}^2},$$

Unde u_A și u_B reprezintă incertitudinile standard cuantificate prin tipul A, respectiv B de estimare. Introduscând în relația de calcul valorile incertitudinilor standard deduse anterior se obține valoarea incertitudinii compuse: $u_c = 0,01600497 \text{ mg/L}$.

4. Incertitudinea extinsă

Incertitudinea extinsă U este definită ca fiind: $U = k * u_c$, unde u_c reprezintă incertitudinea standard compusă pentru fiecare grup de surse de incertitudine, iar k este un factor setat aproximativ egal cu valoarea testului *Student* în distribuție bilaterală pentru o anumită probabilitate. Prin convenție, $k = 2$ pentru un nivel de încredere de 95%. Aplicând acest raționament, rezultă că metoda de determinare a conținutului de cupru din ape subterane prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare în flacără, are o incertitudine extinsă de:

$$U = 0,032 \text{ mg/L}$$

Conform uzuanței standard, rezultatul unei determinări analitice, x , se exprimă sub forma:

$$x = x \text{ mg/L} \pm 0,032 \text{ mg/L};$$

iar intervalul de încredere al determinării este:

$$x \text{ mg/L} - 0,032 \text{ mg/L}, x \text{ mg/L} + 0,032 \text{ mg/L}.$$

CONCLUZII

Prezentul raport de cercetare redă într-un mod cât mai succint validarea internă și procedura de calcul a gradului de incertitudine a metodelor spectrometrice de determinare, din ape subterane, a conținutului de radionuclizi specifici deșeurilor radioactive de la *Centrala Nuclear Electrică* de la *Cernavodă*, metode ce vor fi folosite în următoarele etape de desfășurare a proiectului.

În urma exemplului de calcul statistic prezentat în acest raport, se poate spune că ponderea cea mai mare la determinarea incertitudinii de măsură a metodei de dozare a Cu prin F-AAS, o reprezintă incertitudinea asociată absorbanței soluțiilor de etalonare, în timp ce incertitudinea asociată diluțiilor probelor are o contribuție nesemnificativă.

Testările realizate, în această primă etapă de execuție a proiectului, pe probe de apă sintetică având o compoziție chimică similară cu cea a apelor subterane din arealul *DFDSMA Saligny*, certifică faptul că metodele mai sus optimizate pot fi aplicate pe probe reale cu un grad de incertitudine scăzut.